



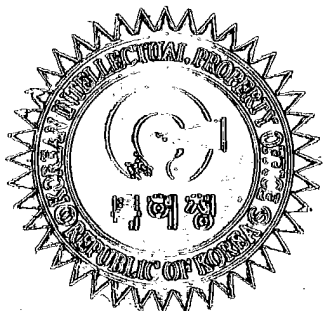
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0042542
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 07월 19일
Date of Application JUL 19, 2002

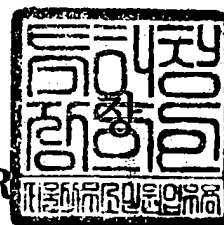
출원인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2003 년 06 월 03 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.07.19
【발명의 명칭】	젯트루프식 분사형 반응기를 이용한 삼불화질소 제조방법
【발명의 영문명칭】	production method of trifluoronitrogen using jet-loop reactors
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	강연승
【대리인코드】	9-1998-000132-7
【포괄위임등록번호】	1999-069706-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권영수
【성명의 영문표기】	KWON, Young Soo
【주민등록번호】	410616-1011110
【우편번호】	122-050
【주소】	서울특별시 은평구 갈현동 526-11
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김홍곤
【성명의 영문표기】	KIM, Hong Gon
【주민등록번호】	570628-1010639
【우편번호】	135-082
【주소】	서울특별시 강남구 역삼2동 개나리아파트 40동 704호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상득
【성명의 영문표기】	LEE, Sang Deuk
【주민등록번호】	531111-1674511

【우편번호】	138-151
【주소】	서울특별시 송파구 오륜동 올림픽아파트 102동 802호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이재우
【성명의 영문표기】	LEE, Jae Woo
【주민등록번호】	520710-1221719
【우편번호】	151-080
【주소】	서울특별시 관악구 남현동 1062-15
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍종엽
【성명의 영문표기】	HONG, Jong Yev
【주민등록번호】	541217-1024311
【우편번호】	139-242
【주소】	서울특별시 노원구 공릉2동 효성화운트빌 310동 901호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임형식
【성명의 영문표기】	LIM, Hyung Sik
【주민등록번호】	581120-1174113
【우편번호】	131-141
【주소】	서울특별시 중랑구 묵1동 170-28 동아연립 301호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 강연승 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	12 면 12,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	11 항 461,000 원

【합계】	502,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	251,000 원

【요약서】**【요약】**

본 발명은 불화암모늄 용융염에 기상의 불소를 직접 접촉시켜 삼불화질소(NF_3)를 제조하는 방법에 관한 것으로, 반응열이 국부적으로 과다하게 생성되어 축적되는 현상을 방지하고, 반응온도 조절이 용이하면서도 보다 낮은 반응온도에서 더 높은 수율로 삼불화질소를 제조하는 방법을 제공하는 것이 목적이다.

불화암모늄 용융염을 반응기 하부에서 상부로 순환시키면서 노즐을 통해 반응기 내로 빠르게 분사시킴으로써 불화암모늄 용융염의 미세 액적을 형성시키고, 불화암모늄 용융염의 분사에 의해 노즐 주변에 형성되는 음압에 의해 불소흡입관을 통하여 반응기 내로 흡입되는 불소가스와 불화암모늄 용융염의 미세 액적을 접촉시키는 방법에 의하여 삼불화질소를 제조한다.

본 발명에 의하면 비반응성 희석가스를 사용하거나 가스순환기를 사용하지 않고도 반응열이 과다하게 발생하는 것과 반응열이 국부적으로 축적되는 것을 방지할 수 있어 반응온도를 기존의 방법보다 $10\sim 30^\circ\text{C}$ 이상 낮출 수 있고, 반응온도가 낮아짐에 따라 부반응이 거의 일어나지 않으므로 반응의 선택도가 높다.

【대표도】

도 1

【색인어】

삼불화질소, 불소, 불화암모늄, 직접 불소화법, DF 법, 제트 루프식 분사형 반응기

【명세서】

【발명의 명칭】

젯트루프식 분사형 반응기를 이용한 삼불화질소 제조방법{production method of trifluoronitrogen using jet-loop reactors}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 젯트루프식 분사형 반응기를 포함하는 삼불화질소 제조장치의 일례를 도시한 것이고,

도 2는 젯트루프식 분사형 반응기의 장착되는 젯트분사관의 상세도이고,

도 3은 별도의 젯트루프식 분사형 불화암모늄염 재생반응기가 결합된 삼불화질소 제조 장치의 일례이다.

도 4는 도 3의 장치를 연속적으로 운전하였을 때, 삼불화질소 반응기에서 생성되는 혼합가스의 조성이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

10: (삼불화질소) 반응기 11: 순환펌프

12: 냉각기 13: 여분의 불화암모늄염 배출밸브

14, 15: 순환배관 16: NF_3 배출관

17: 송풍기 20: 젯트분사관

21: 노즐 22: 불소 (또는 암모니아) 흡입부

23: 스로트 24: 방사관

25: 확장관 30: 불소전해조

31: 불소공급 개폐용 밸브 32: 불소흡입관

33: 가스순환관 40: 암모니아 공급부

50: 재생반응기 51: 순환펌프

52: 냉각기 60: 산 세척탑

70: 거품제거기 80: 침전분리조

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <18> 본 발명은 삼불화질소의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 불화암모늄 용융염을 노즐을 통해 빠르게 분사시켜 불소가스가 흡입되게 하고 작은 액체방울로 분사되는 불화암모늄 용융염과 흡입된 불소가스를 고르게 접촉시킴으로써 삼불화질소를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <19> 삼불화질소 (이하, NF_3 라 함)는 상온에서는 반응성이 거의 없는 안정한 가스로서 반도체 제조공정의 실리콘막 또는 산화규소막의 식각, 화학증착(CVD) 챔버의 건식세정, 액정 표시장치(LCD) 제조공정 등에 널리 사용되고 있으며 또한, 안정한 고에너지 화학레이저의 원료, 로켓 연료, 무기 및 유기재료나 고분자 등의 표면개질용 가스, 플루오로올레핀 제조에서의 불소공급원, 광섬유의 탈수용 가스 등으로 그 용도가 확대되고 있는 고가의 가스이다.
- <20> NF_3 의 제조방법으로는 불화암모늄 용융염에 불소가스를 접촉시켜 제조하는 방법과, 고체의 무기불화암모늄염에 불소가스를 접촉시켜 제조하는 방법과, 불화암모늄

용융염이나, 불화암모늄과 불화칼륨의 혼합용융염, 또는 불화암모늄과 요소의 혼합용융염을 전기분해하여 양극에서 포집하는 방법과, 무기암모늄염을 NiF_2 등의 금속불화물과 반응시켜 제조하는 방법과, 초고온의 질소 플라즈마와 불소를 반응시켜 제조하는 방법 등이 알려져 있다.

<21> 미국특허 4,091,081 (1978)은 불화암모늄 용융염에 불소가스를 직접 접촉시켜 제조하는 방법으로, 평판열 터빈에 의하여 강하게 교반되는 불화암모늄 용융염에 배출구멍이 작은 살기관(sparger)을 통해 불소를 공급하여 불화암모늄 용융염과 접촉시키는 방법이 개시되어 있다. NF_3 수율이 기존의 문헌에 발표된 30~50%보다 향상된 약 63%인 것으로 기재되어 있으나 시간이 경과함에 따라 수율이 크게 떨어지는 문제점이 있다.

<22> 미국특허 5,637,285 (1997)에는 용융 불화암모늄염 또는 금속불화물이 함유된 용융 불화암모늄 용융염을 평판열 터빈으로 강력하게 교반하면서 불소를 공급하는 방법에 의해 NF_3 선택도를 60% 이상, 수율을 65% 이상으로 유지하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법은 반응물의 단위체적당 투입되는 교반력이 4.5 kW/m^3 일 때 F_2 의 전환율이 63%인 것으로 나타나 통상의 화학반응기에서 요구되는 교반력의 수 배~수십 배에 해당하는 강력한 교반력을 투입하면서도 수율이 그다지 높지 않다. 이는 불화암모늄 용융염과 F_2 의 접촉효율이 떨어지기 때문인 것으로 이해된다.

<23> 미국특허 4,543,242 (1985)에는 실험실 규모의 실험에서 F_2 가스를 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{NaAlF}_6$ 등 입상의 고체 금속불화물암모늄 복합체와 80°C 이상의 온도에서 접촉시켜 65~78%의 NF_3 수율을 얻었다고 기재되어 있다. 일본특허 44,212 (2000)에서는 동일한 방법을 개선하여 87%까지 수율을 향상시켰다. 그러나, 고체 반응물은 재생이 어렵기 때

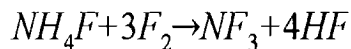
문에 주기적으로 교체해야 하는데 고체 폐기물의 마땅한 처리방법이 없어서 아직 공업적으로 채택되지 않고 있다.

- <24> 미국특허 3,304,248 (1963)에는 8,000°C 이상의 질소 플라즈마와 불소를 반응시킨 후, 급랭하는 방법에 의하여 0.4~수% 정도의 NF_3 를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- <25> 미국특허 3,235,474 (1966)와 3,356,454 (1967)에는 불화암모늄염을 전기분해하여 Ni 또는 흑연으로 된 양극에서 NF_3 를 포집하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법은 양극에서 발생하는 NF_3 와 음극에서 발생하는 H_2 가 일정 농도범위로 혼합되면 폭발하게 되므로 헬륨이나 질소와 같은 비반응성 가스를 다량 혼합하여 NF_3 와 H_2 의 농도를 폭발이 일어나는 범위 밖으로 조절해야 하는 난점이 있다.
- <26> 전기분해 중 폭발을 방지하기 위한 방법으로, 미국특허 4,804,447 (1989)에는 불화암모늄염과 히드라진불산염($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HF}$)의 혼합 용융액을 전기분해함으로써 H_2 를 함유하지 않는 NF_3 가스를 만드는 방법이 개시되어 있는데 약 55%의 수율을 보인다.
- <27> 전기분해 중 폭발을 방지하기 위한 또 다른 방법으로, 미국특허 5,084,156 (1992)과 5,085,752 (1992)에는 불소계 수지로 된 스커트(skirt) 또는 불소계 수지로 피복한 스커트를 사용하는 전해조의 형태가 제시되어 있으나, 여전히 양극인 Ni 전극이 용해되어 슬러지가 생성되는 단점을 극복하지 못하였다.
- <28> 상기 NF_3 제조방법 중 현재로서는 불화암모늄 용융염에 불소를 반응시켜 제조하는 직접 불소화법 (direct fluorination)과 불화암모늄 용융염을 전기분해하여 포집하는 전기화학적 불소화법 (electrochemical fluorination)이 상업적으로 적합한 방법인 것으로 알

려져 있는데, 이하 본 발명이 속하는 기술분야인 직접 불소화법에 대하여 보다 상세히 설명한다.

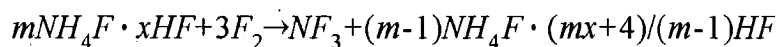
<29> 직접 불소화법은 전술한 바와 같이, 불화암모늄 용융염에 불소를 투입하여 직접 접촉시키는 것인데 불소가 투입되면 불화암모늄염과 반응하여 하기 [반응식 1]과 같이 NF_3 가 생성됨과 동시에 무수불산(이하, HF라 함)이 생성된다.

<30> 【반응식 1】



<31> 그런데 실제로는 불화암모늄염이 HF가 결합된 형태로 반응에 참여하고, 새로 발생된 HF도 기체상태로 배출되지 않고 바로 불화암모늄염과 결합하게 되므로 (결합되는 방식은 명확히 규명되어 있지 않음) 직접 불소화법의 전체적인(overall) 반응식은 다음 [반응식 2]로 표현할 수 있다.

<32> 【반응식 2】

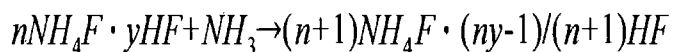


<33> 여기에서, x는 0~5의 수이고, m은 1 이상의 상당히 큰 정수이다. m=1이고, x=0인

경우, [반응식 1]과 같아지고, 일반적으로는 1 분자의 NF_3 에 HF 4분자가 생성되어 NH_4F 에 결합되므로 NH_4F 1분자당 결합되는 HF의 수는 $(mx+4)/(m-1)$ 로 x보다 커진다.

<34> 따라서, 반응이 진행됨에 따라 불화암모늄염과 결합하는 HF의 수가 커지므로 연속적으로 또는 간헐적으로 암모니아를 투입하여 HF와 반응시킴으로써 불화암모늄염에 결합되는 HF의 수를 일정범위로 유지시켜야 하는데 이러한 불화암모늄염의 재생반응은 하기 [반응식 3]으로 표현될 수 있다.

<35> 【반응식 3】



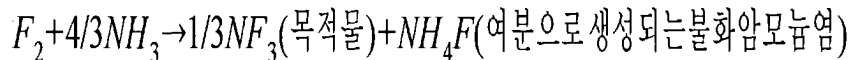
<36> 여기에서, y는 0 보다 큰 5 이하의 수이고, n은 1 이상의 상당히 큰 정수로, 반응이 진행되면 NH_4F 의 분자수가 늘어나므로 1 분자의 NH_4F 에 결합되는 HF의 수는 $(ny-1)/(n+1)$ 로 y보다 작아진다.

<37> 그런데, 기상의 불소가 불화암모늄 용융염과 반응하여 NF_3 가 생성되는 반응(반응식 2)과, HF가 결합된 불화암모늄 용융염이 암모니아와 반응하여 재생되는 반응(반응식 3)은 모두 반응속도가 매우 빠르고, 대단히 많은 반응열이 발생되므로 온도가 급격히 상승하여 온도조절이 어렵다.

<38> 따라서, 직접 불소화법에서는 불소와 암모니아 가스를 용융염에 원활하고 균일하게 분산시켜 공급하는 방법과, 여분으로 생성되는 불화암모늄 용융염을 제거하여 반응기 내에 일정한 용융염 양을 유지하는 방법이 상용화를 위해 해결해야 할 문제로 남는다.

<39> 참고로, NF_3 가 생성되는 반응(반응식 2)과 불화암모늄 용융염이 재생되는 반응(반응식 3)의 알짜 반응식을 적으면 하기 [반응식 4]로 표현할 수 있고, NF_3 의 수율(%)은 공급된 F_2 의 몰수를 기준으로 하기 [수학식 1]에 의하여 계산된다.

<40> 【반응식 4】



<41> 【수학식 1】 $[NF_3 \text{ 수율, \%}] = 100 \times [(\text{생성된 } NF_3 \text{ 의 몰수}) \times 3] / [\text{공급한 } F_2 \text{ 의 몰수}]$

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<42> 본 발명의 목적은 불화암모늄 용융염에 기상의 불소를 직접 접촉시켜 삼불화질소(NF_3)를 제조함에 있어서, 불화암모늄 용융염과 불소를 효율적으로 접촉시켜 반응열이 국부적으로 과다하게 생성되어 축적되는 현상을 방지하고, 반응온도 조절이 용이하면서도 보다 낮은 반응온도에서 더 높은 수율로 삼불화질소를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<43> 불화암모늄 용융염과 불소가스를 직접 접촉시켜 삼불화질소를 제조함에 있어서, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 불화암모늄 용융염을 반응기 하부에서 상부로 순환시키면서 노즐을 통해 반응기 내로 빠르게 분사시킴으로써 불화암모늄 용융염의 미세 액적을 형성시키고, 불화암모늄 용융염의 분사에 의해 노즐 주변에 형성되는 음압에 의해 불소흡입관을 통하여 반응기 내로 흡입되는 불소가스와 불화암모늄 용융염의 미세 액적을

접촉시키는 방법에 의하여 삼불화질소를 제조하는 것이다. 이하, 본 발명의 방법에 사용 되는, 반응물인 불화암모늄 용융염을 반응기 하부에서 취출하여 반응기 상부에서 분사 시키면서 용융염의 분사에 의하여 흡입되는 기체와 반응시키는 형태의 반응기를 '젯트루 프식 분사형 반응기'라 한다.

<44> 본 발명에 의하면, 불화암모늄 용융염의 미세 액적과 기상의 불소가 접촉하여 반응하게 되므로 기-액 접촉효율이 좋고, 미반응 불소는 용융염과 함께 반응기 하부로 낙하하여 거품형태의 용융염에 녹아 있으면서 계속 반응하게 되므로 반응열이 특정 부위에 축적되지 않게 된다.

<45> 아울러, 반응생성물이 포집되는 반응기 상부와 불소흡입관을 관으로 연결하여 불소흡입관을 통하여 반응기로 유입되는 불소가스를 반응기 내의 삼불화질소 혼합가스의 일부로 희석시키면 급격한 반응을 억제할 수 있다. 즉, 이 방법에 의해 반응열이 국부적으로 축적되고 온도가 급상승하는 것을 더욱 완화시킬 수 있으므로 삼불화질소 대신 질소가 생성되는 현상을 막을 수 있다. 여기에서, 삼불화질소 혼합가스는 반응기 상부에 존재하는 가스로 삼불화질소가 반응목적물이기 때문에 불인 이름이다.

<46> 불화암모늄 용융염은 상기 [반응식 2]에서 보는 바와 같이, HF가 결합된 상태 즉, $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$ 의 형태로 반응에 참여하는데 반응이 진행되면 NH_4F 에 결합되는 HF의 수가 커진다.

<47> 따라서, 불화암모늄 용융염에 HF가 많이 결합되면 상기 [반응식 3]에서 보는 바와 같이, 암모니아와 반응시켜 재생하여 불화암모늄 용융염의 HF/ NH_3 비율을 일정 수준으로 유지시켜야 한다.

- <48> HF가 많이 결합된 불화암모늄 용융염을 재생하는 방법으로는 간단하게는, HF/NH₃ 비율이 높아질 때마다 불소가스를 차단하고 대신 암모니아 가스를 반응기 내로 흡입시켜 불화암모늄 용융염의 미세 액적과 접촉시키는 방법이 있다.
- <49> HF가 많이 결합된 불화암모늄 용융염을 재생하는 또 다른 방법으로는 반응기와 동일한 젯트루프식 분사형 반응기를 재생 반응기로 별도로 두는 방법이 있다. 이 경우는 반응기의 불화암모늄 용융염의 일부를 재생 반응기로 이송하여 불화암모늄 용융염을 재생 반응기 하부에서 상부로 순환시키면서 노즐을 통해 재생 반응기 내로 빠르게 분사시킴으로써 불화암모늄 용융염의 미세 액적을 불화암모늄 용융염의 분사에 의해 노즐 주변에 형성되는 음압에 의해 흡입되는 암모니아 가스와 접촉시키는 방법에 의하여 불화암모늄 용융염을 재생하여 반응기로 반송하는 방법인데, 이 방법에 의하면 불화암모늄 용융염을 재생하면서 반응기에서는 삼불화질소를 연속적으로 제조할 수 있다.
- <50> 불화암모늄 용융염은 도 2의 구조를 가지는 젯트분사관으로 분사하는데 노즐은 노즐의 단면적에 대한 스로트 단면적이 5~25이 되도록 하는 것이 바람직하다.
- <51> 노즐에서 불화암모늄 용융염을 분사하는 속도는 선속도 기준으로 2~30m/sec, 바람직하게는 5~20m/sec로 한다.
- <52> 불화암모늄 용융염과 불소는 100~150℃, 바람직하게는 110~130℃에서 반응시키고, 불화암모늄 용융염과 암모니아는 90~120℃에서 반응시킨다.
- <53> 이하, 상기 본 발명의 구성을 도 1 내지 도 3을 사용하여 반응물 및 생성물의 흐름을 따라가며 보다 상세히 설명한다.

- <54> 도 1은 젯트루프식 분사형 반응기를 포함하는 삼불화질소 제조장치의 일례이고, 도 2는 젯트루프식 분사형 반응기의 상부에 장착되는 젯트분사관의 상세도이고, 도 3은 별도의 불화암모늄염 재생반응기가 결합된 삼불화질소 제조장치의 일례이다.
- <55> 반응기(10) 내부의 불화암모늄 용융염은 순환펌프(11)에 의하여 반응기 하부로부터 냉각기(12)를 거쳐 반응기 상부의 젯트분사관(20)의 노즐(21)을 통하여 다시 반응기 내로 분사되는 순환을 한다.
- <56> 불소는 불소전해조(30)에서 생성되어 불화암모늄 용융염의 흐름에 의하여 생기는 음압에 의하여 불소흡입관(32)을 통하여 젯트분사관(20)으로 유입되어 액적 형태의 불화암모늄 용융염과 반응을 하게 된다.
- <57> 한편, 불소전해조(30)에서 발생한 불소가스는 불소공급 개폐용 밸브(31)를 거쳐 불소흡입관(32)으로 흡입되는데, 이 때, 반응기 상부와 연결된 가스순환관(33)을 통하여 반응기 상부에서 흡입되는 NF_3 , 불화질소 부산물, 미반응 불소 등이 함유된 가스와 섞여 불소 농도가 낮아진다. 이와 같이 불소 농도를 낮추는 이유는 NF_3 가 생성되는 반응(반응식 2)이 발열량이 매우 크므로 발열량을 조절하기 위해서인데 불소희석용 가스순환관(33)을 별도로 두지 않고 불소공급 개폐용 밸브(31)로 불소 공급량을 조절하여 발열량을 조절할 수도 있다.
- <58> 이렇게 희석된 불소 혼합가스는 고속 젯트류로 분사되는 불화암모늄 용융염의 흐름에 의하여 발생하는 음압(흡입력)에 의해 젯트분사관(20) 내로 유입되는데 젯트분사관 내에서 스로트(throat)(23), 방사관(diffuser)(24), 확장관(extension tube)(25)을 거치면서 불화암모늄 용융염의 미세 입자와 일부 반응하여 반응기 내의 불화암모늄 용융염 속으로 거품상태로 뿜어진다.

- <59> 그런데 이 거품을 형성하는 기포는 매우 작아서 넓은 기액 접촉면적을 형성하면서 불화암모늄 용융염 중에 오래 동안 머무르기 때문에 F_2 와의 급격한 반응을 억제하면서 반응속도를 조절해 주게 된다. 또한, 미세한 기포가 불화암모늄 용융염 안에 고르게 분산되므로 반응이 일부분에 집중되지 않아 반응열을 분산시킬 수 있어 반응온도가 균일하게 유지되므로 높은 반응율로 NF_3 를 합성할 수 있다. NF_3 가 주성분인 생성가스는 배출관(16)과 산세척탑(60)을 거쳐 송풍기(17)로 뽑아내서 분리정제 및 액화공정으로 이송한다.
- <60> 불화암모늄염과 불소가 반응하여 NF_3 가 생성되는 [반응식 2]의 반응이 진행된다면 불화암모늄염의 NH_3 성분이 소모되고 HF가 생성되어 불화암모늄염과 결합하므로 불화암모늄 용융염의 HF/ NH_3 비율이 점차로 높아지고, 상기 [반응식 4]의 알짜 반응식에서 보는 바와 같이, 불화암모늄염의 물수가 증가하게 된다.
- <61> 따라서, 주기적으로 불화암모늄 용융염 배출밸브(13)를 통해 HF 농도가 높아진 불화암모늄 용융염의 일부를 배출시킨 후, F_2 공급밸브(31)를 잠그고 암모니아 공급밸브(41)를 통해 암모니아를 공급하여 불화암모늄 용융염과 반응시킴으로써 원료로서 소비된 NH_3 성분을 보충하여 일정한 HF 농도 범위의 불화암모늄 용융염으로 재생한다.
- <62> 불화암모늄 용융염 중의 HF와 암모니아와의 반응(반응식 3)도 상당한 발열반응이며 급격히 진행되므로 정체되어 있는 불화암모늄 용융염에 암모니아를 공급하는 경우, 불화암모늄 용융염과 암모니아가 접촉하는 암모니아 가스 흡입부(22) 주변의 불화암모늄염의 HF 농도가 낮아지고, 따라서 그 부분의 용융점이 상승하여 투입구를 막는 현상이 나타난다.

- <63> 따라서, 이 경우에도 불소화 반응(반응식 2)과 마찬가지로, 반응기 내의 불화암모늄 용융염을 순환펌프(11)로 강제로 순환시켜 냉각기(12)를 거친 후, 젯트분사관(20)의 노즐(21)을 통해 고속으로 뿜어주는데, 고속 젯트류에 의해 발생하는 흡입력으로 불소흡입관(32)을 통해 흡입된 암모니아는 분사되는 불화암모늄 용융염의 미세 입자와 섞여 스로트(23), 방사관(24), 확장관(25)을 거쳐 불화암모늄 용융염 속으로 거품상태로 뿜어지며 이 과정을 통해 불화암모늄 용융염의 암모니아화 반응이 일부 진행되고, 미반응 암모니아는 반응기 내의 불화암모늄 용융염 속에 미세 기포 형태로 존재하면서 반응하여 불화암모늄 용융염의 암모니아화 반응이 진행된다.
- <64> 이와 같은 방법으로 용융염의 급격한 암모니아화 반응을 억제하여서 반응속도를 조절하고 반응열의 국부적인 축적을 방지하여 균일한 HF 농도의 불화암모늄 용융염으로 재생할 수 있다.
- <65> 불화암모늄 용융염을 효율적으로 재생하는 방법으로는 [도 3]에 도시된 바와 같이 별도의 재생 반응기를 두는 방법이 있다.
- <66> NF_3 제조용 반응기(10)에는 원료로 투입되는 F_2 가스에 반응기 내에서 생성된 NF_3 혼합가스의 일부를 인출하여 섞어주는 가스순환관(33)이 있는데 반해, 불화암모늄 용융염 재생 반응기(50)에는 희석가스 없이 순수한 암모니아 가스(40)를 흡입하도록 되어 있는 것이 다를 뿐 구조적으로 두 반응기는 유사하다.
- <67> 반응기에서 제조되는 NF_3 혼합가스(목적물)가 배출될 때 반응기(10) 내의 용융염이 거품 형태로 일부 유출되는데 이는 거품제거기(70)에서 분리되어 반응기(10)로 반송되고, NF_3 혼합가스는 세척탑(미도시)을 거쳐 배출된다. 이러한 거품제거기(70)는 [도 1]에 도시된 장치에서도 반응기(10)와 산세척탑(60) 사이에 둘 수 있다.

<68> [도 3]의 장치구성에서는 불화암모늄 용융염의 HF/NH₃ 비율을 일정하게 유지하기 위하여(즉, 불화암모늄 용융염을 재생하기 위하여) 불화암모늄 용융염의 일부를 내부에 격막(81)이 설치된 침전분리조(80)로 이송시킨다. 침전 분리조(80)에서 반응에서 생성되는 여분의 용융염은 일정한 속도로 하부의 배출밸브(13)를 통해 배출되고(이 때, 금속부식물과 결합된 비점과 비중이 증가한 용융염 찌꺼기도 함께 배출됨), 상부의 용융염은 재생반응기(50)로 투입된다.

<69> 재생반응기(50)에서는 순환하는 불화암모늄 용융염에 NF₃의 생성에 소비되는 암모니아와 침전분리조(80)의 배출밸브(81)를 통해 배출되는 불화암모늄 용융염 중의 암모니아 손실분에 해당하는 양의 암모니아가 공급되어 불화암모늄 용융염에 과다하게 결합된 HF와 빠르게 반응하는데 계속 재생 반응기를 순환하며 반응하다가 이송용 조절밸브(53)를 통해 반응기(10)로 이송된다.

<70> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하기로 한다. 단, 본 발명의 범위는 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

<71> <실시예 1>

<72> A. 장치

<73> 도 1에 도시된 장치를 사용하여 실험하였다. 반응기는 직경 8 인치, 용적 36ℓ의 수직 관형 반응기이고, 반응기의 상부에 설치된 젯트분사관은 스로트(throat)의 내경 15mm이고 직경 1.8mm의 노즐이 7개 있어 노즐 단면적에 대한 스로트 단면적의 비율이 약 10이다.

<74> B. 실험

<75> 1) 불화암모늄 용융염의 제조

<76> 반응기에 산성불화암모늄($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) 25kg을 투입하고 진공으로 한 후, HF 8kg을 서서히 공급하고, 120°C로 승온하여 불화암모늄 용융염을 만들었다. 이어서, 반응기에 아르곤(Ar)가스를 주입하고, 회전수를 조절할 수 있는 기어펌프를 사용하여 불화암모늄 용융염을 젯트분사관을 통해 순환시켜 불화암모늄 용융염의 HF 농도를 균일하게 하였다.

<77> 제조된 불화암모늄 용융염의 부피는 약 25리터이었고, NaOH 수용액으로 적정한 결과, HF/ NH_3 몰 비율은 2.9 (즉, $\text{NH}_4\text{F} \cdot x\text{HF}$ 로 표현할 때의 x값은 1.9)이었다.

<78> 2) 불소 제조

<79> 불소는 유효면적이 0.22m²인 탄소전극에 250A의 전류를 통과시켜 $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ 용융염을 전기 분해하여서 시간당 4.42 g/mol(168g)의 속도로 제조하여 공급하였다. 이 때 발생하는 수소의 양을 측정한 결과, 불소제조 전류효율은 95%이었다.

<80> 3) 삼불화질소의 제조

<81> 반응기의 온도를 120°C로 유지하면서 불화암모늄 용융염을 분당 13ℓ의 유량(노즐에서의 용융염의 선속도 = 약 12m/sec)으로 젯트분사기를 통해 순환시키면서 흡입되는 F_2 와 접촉시키는 방법에 의해 3시간 동안 반응시켰다.

<82> C. 결과

<83> 매시간 반응기에서 배출되는 가스를 분취하여 NaF 입자 충전층을 통과시켜 HF를 제거하고, 이를 산화알루미늄(Al_2O_3) 입자 충전층을 통과시켜 미반응 F_2 를 제거한 후, 분석한 결과 NF_3 평균수율은 93.0%이었고, F_2 가스의 평균반응율은 97.9%이었다. 또, 반응종료시 불화암모늄 용융염의 조성은 HF/NH_3 몰 비율이 2.96인 것으로 측정되었다.

<84> 이 때, 반응기에 투입되는 교반력은 노즐에서 뿜어 나오는 불화암모늄 용융염의 운동에너지와 같으므로 하기 [수학식 2]로부터 계산될 수 있는데 순환량 $Q = 13 \ell / \text{min}$, 반응액의 밀도 $d = 1,320 \text{ kg/m}^3$, 노즐의 총 단면적 $a = 7 \cdot \pi \cdot 0.18^2 / 4 = 0.178 \text{ cm}^2$ 이므로, $m = d \cdot Q / 60000 = 0.286 \text{ kg/sec}$, $U = Q / 6a = 12.17 \text{ m/sec}$, $P = 0.286 \times 12.17^2 / 2 = 21.18 \text{ W}$ 이고, 용융염의 부피가 25ℓ 이므로 불화암모늄 용융염 단위체적당 투입된 교반력은 $P = 21.18 / 25 = 0.85 \text{ kW/m}^3$ 이다.

<85> 이는 단위체적당 투입되는 교반력이 4.5 kW/m^3 이고, F_2 의 전환율이 63%인 미국특허 5,637,285 (평판열 터빈형 교반기가 장착된 반응기)와 비교할 때, 단위체적당 투입된 교반력은 $100 \times 0.85 / 4.5 = \text{약 } 20\%$ 에 불과함에도 불구하고 F_2 의 전환율은 약 35%가 높은 약 1.5배의 전환율을 보인 것이다.

<86> **【수학식 2】** $P = m \cdot U^2 / 2$

<87> 여기에서, $P = \text{교반력 [W]}$, $m = \text{순환되는 용융염 질량속도 [kg/sec]}$, $U = \text{노즐에서의 용융염 분출속도 [m/sec]}$ 이다.

<88> <실시예 2~6>

<89> 불화암모늄 용융염의 온도를 100℃~150℃로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 장치를 사용하여 동일한 방법으로 실시하였다. 각 반응온도에 대한 NF₃ 수율과 F₂ 가스 반응율을 하기 [표 1]에 정리하였다.

<90> 【표 1】

실시예	반응온도(℃)	F ₂ 반응율	NF ₃ 수율
2	100	76.2 ±1.3	74.7 ±1.7
3	110	96.5 ±0.5	93.6 ±0.3
1	120	97.9 ±0.3	93.0 ±0.2
4	130	98.6 ±0.2	89.7 ±0.2
5	140	99.1 ±0.2	84.2 ±0.2
6	150	99.4 ±0.1	80.5 ±0.3

<91> F₂ 반응율은 온도가 높을수록 높았으나 NF₃ 수율은 110~120℃에서 가장 높았고, 그 전후로는 점차 낮아지는 경향을 보였다. 시간당 NF₃ 생성속도도 110~120℃ 범위에서 높았으며 반응온도가 높아지면 부산물인 N₂F₂, N₂ 생성량이 증가하였다.

<92> 반응온도가 110~120℃인 경우는 배출가스 세척탑의 온도가 20~25℃로 유지되었으나, 반응온도가 높을 때(140℃, 150℃)는 배출가스 세척탑의 온도가 40~50℃로 높게 유지되어 배출가스에 HF가 많이 동반 배출되었음을 알 수 있었다.

<93> <실시예 7~12>

<94> 용융 불화암모늄 용융염의 HF/NH₃ 몰 비율을 3.50~3.56으로 한 것을 제외하고는 실시예 1~6과 동일한 장치를 사용하여 동일한 방법으로 실시하였다. 각 HF/NH₃ 몰 비율에 대한 NF₃ 수율과 F₂ 반응율을 하기 [표 2]에 정리하였다.

<95> 【표 2】

실시예	반응온도(℃)	F ₂ 반응율	NF ₃ 수율
7	100	60.3 ±2.6	58.5 ±3.7
8	110	78.9 ±0.9	76.6 ±0.8
9	120	83.2 ±1.1	79.9 ±0.7
10	130	85.4 ±0.6	79.0 ±0.5
11	140	88.9 ±0.5	78.2 ±0.4
12	150	90.4 ±0.7	75.9 ±0.5

<96> 전체적으로 불화암모늄 용융염의 HF 농도가 너무 높으면 실시예 1~6의 결과에 비해 F₂ 반응율과 NF₃ 수율이 모두 낮았다. F₂ 반응율은 실시예 1~6과 마찬가지로 반응온도가 높을수록 증가하는 경향을 보였으며, NF₃ 수율은 120~130℃에서 가장 높게 나타났고 그 전후로는 점차 낮아지는 경향을 보였다.

<97> 시간당 NF₃ 생성속도는 130℃에서 가장 높았으며 반응온도가 높아지면 역시 부산물 N₂F₂, N₂의 생성량이 증가하였다. 전체적으로 배출가스 세척탑의 온도는 실시예 1~6의 경우보다 높은 45~55℃로 유지되었는데 반응온도가 높을수록 세척탑의 온도가 높았고 세척액의 산도가 빠르게 증가하여 배출가스에 HF가 많이 동반 배출되었음을 알 수 있었다.

<98> <실시예 13~15>

<99> 반응온도 120℃, 불화암모늄 용융염의 HF/NH₃ 몰 비율 2.90~2.96으로 하고, 기어펌프의 회전수를 조절하여 불화암모늄 용융염의 유량을 시간당 7~16 ℓ의 속도로 변화시키며 실시하였다. 각 순환속도에 대한 NF₃ 수율과 F₂ 반응율을 하기 [표 3]에 정리하였다.

<100> 【표 3】

실시예	순환속도 (L/min)	분사압 (bar)	F ₂ 반응율	NF ₃ 수율
13	7	0.8	77.2 ± 4.2	64.8 ± 6.7
14	10	1.7	88.6 ± 0.7	82.4 ± 0.5
1	13	2.8	97.9 ± 0.3	93.0 ± 0.2
15	16	4.0	98.2 ± 0.2	94.3 ± 0.2

<101> 불화암모늄 용융염의 순환속도가 증가하면 F₂ 반응율과 NF₃ 수율이 모두 증가하였다.

이 때, 불화암모늄 용융염의 순환속도가 증가하면 F₂ 흡입력이 증가하게 되므로 F₂ 공급량은 밸브로 조절하였다.

<102> 불화암모늄 용융염의 순환속도가 낮은 경우에는 부산물 중 N₂의 생성량이 두드러지게 증가하였다. 불화암모늄 용융염의 순환속도가 빠르면 NF₃ 생성량은 증가하나 용융염 속에 기포가 많이 생성되어 거품이 배출가스와 함께 배출되는 문제가 있었다.

<103> 따라서, 거품이 과다하게 배출되는 현상을 방지하기 위해서는 불화암모늄 용융염의 순환속도를 조절할 필요가 있다는 것을 알 수 있다.

<104> <실시예 16>

<105> A. 장치

<106> 불화암모늄 용융염의 HF/NH₃ 몰 비율을 일정하게 유지하기 위하여 실시예 1~15에서 사용한 NF₃ 제조용 반응기에 또 하나의 젯트루프식 분사형 반응기인 불화암모늄염 재생반응기를 설치한 [도 3]에 도시된 장치를 사용하였다.

<107> B. 실험

<108> 실시예 1과 동일한 방법으로 NF₃ 반응기와 재생반응기에 HF/NH₃ 비율이 2.9 되는 불화암모늄 용융염을 만들어 채우고, 각각 독립적으로 분당 13ℓ의 속도로 순환시켜 농도를 균일하게 하였다. 농도가 균일해진 NF₃ 반응기의 용융염을 보온이 되는 분리침전조에 공급하여 완전히 채우고, 위와 동일한 방법으로 분리침전조에 공급한 양만큼의 불화암모늄 용융염을 만들어 NF₃ 반응기에 채웠다.

<109> 이어서, 불소전해조에 250A의 전류를 투입하여 F₂ 가스를 제조하고, 이를 젯트분사기의 음압을 이용하여 흡입하여서 NF₃ 반응기에 공급하여 불화암모늄 용융염과 반응시켰다. 반응에 의하여 생성된 NF₃ 혼합가스는 세척탑으로 배출시켰다. NF₃ 혼합가스가 안정적으로 생성되어 배출되면 이송밸브 7과 10을 순서대로 열어 각 반응기의 불화암모늄 용융염을 상호 이동할 수 있도록 하고 재생반응기에는 암모니아를 공급하였다. 이 때, 침전분리조의 하부에서는 시간당 105~110g씩 용융염을 배출시키고, 재생반응기에는 분당 0.95~1.05 ℓ 씩 암모니아 가스를 공급하였다.

<110> NF₃ 반응기와 재생반응기의 온도는 냉각기 11과 12로 각각 120℃와 100℃로 유지시켰는데, 밸브 7과 10을 통하여 유량을 조절하는 것만으로도 냉각기 11을 작동시키지 않고 냉각기 12만을 작동시켜 각각의 온도를 일정하게 유지하는 효과를 볼 수 있었다.

<111> C. 결과

- <112> 2 일간 계속하여 반응을 시킨 결과, F_2 전환율은 98~99% 범위로 유지할 수 있었으며, NF_3 수율도 91~94% 범위를 유지할 수 있었다.
- <113> 2 일간의 연속반응에서 생성된 NF_3 혼합가스의 조성변화를 [도 4]에 기재하였다.
- <114> N_2 외의 부산물은 극히 미량 생성되었고 NF_3 생성량도 일정한 범위로 유지되었음을 알 수 있다. 또한, NF_3 제조반응과 불화암모늄 용융염 재생반응을 병행하면 NF_3 수율과 제조속도를 큰 변화 없이 안정적으로 높게 유지할 수 있음을 확인할 수 있다.

【발명의 효과】

- <115> 본 발명의 방법에 의하면 다음과 같은 효과가 있다.
- <116> 첫째, N_2 , He, Ar 등 제3의 비반응성 희석가스를 사용하거나 특별한 가스순환기를 사용하지 않고도 생성된 NF_3 의 일부를 F_2 가스에 자연적으로 혼합되도록 하여 희석시킨 후, 순환되는 불화암모늄 용융염과 반응시킴으로써 반응열이 과다하게 발생하는 것과 반응열이 국부적으로 축적되는 것을 방지할 수 있어 반응온도를 기존에 알려져 있는 방법보다 10~30°C 이상 낮출 수 있고, 반응온도가 낮아짐에 따라 부반응이 거의 일어나지 않으므로 반응의 선택도가 높다.
- <117> 둘째, 미국특허 5,637,285와 비교할 때, 20%에 불과한 1.0kW/m³ 미만의 에너지를 투입함에도 불구하고 NF_3 수율을 80% 이상, 94%까지 높일 수 있다.
- <118> 셋째, 불소가스를 불화암모늄 용융염 속에 분산공급(bubbling)하려면 공급 지점의 수두(hydraulic head) 이상으로 F_2 를 가압해야 하나 본 발명은 젯트류에 의해 발생하는 흡입력에 의해 공급되므로 불소전해조에서 발생된 F_2 가스를 그대로 사용할 수 있다.

<119> 넷째, 위와 동일한 방법으로 암모니아를 불화암모늄 용융염에 공급하여 불화암모늄 용융염을 빠르고 안정적으로 재생할 수 있으며, 별도의 재생 반응기를 두는 경우(도 3)에는 여분으로 생성되는 불화암모늄 용융염을 일정한 속도로 제거하면서 불화암모늄 용융염을 재생하여 NF_3 를 제조할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

불화암모늄 용융염과 불소가스를 직접 접촉시켜 삼불화질소를 제조함에 있어서, 불화암모늄 용융염을 반응기 하부에서 상부로 순환시키면서 노즐을 통해 반응기 내로 빠르게 분사시킴으로써 불화암모늄 용융염의 미세 액적을 형성시키고, 불화암모늄 용융염의 미세 액적을 불화암모늄 용융염의 분사에 의해 노즐 주변에 형성되는 음압에 의해 불소흡입관을 통하여 반응기 내로 흡입되는 불소가스와 접촉시키는 방법에 의하여 삼불화질소를 제조하는 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 주기적으로 또는 간헐적으로 불소가스를 차단하고 암모니아 가스를 반응기 내로 흡입시켜 불화암모늄 용융염의 미세 액적과 접촉시키는 방법에 의하여 불화암모늄을 재생하여 반응기 내의 불화암모늄 용융염의 HF/NH_3 비율을 일정 수준으로 유지시키는 것을 특징으로 하는 삼불화질소의 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 반응기 상부와 불소흡입관을 관으로 연결하여 불소흡입관을 통하여 반응기로 유입되는 불소가스를 반응기 내의 삼불화질소 혼합가스로 희석시키는 것을 특징으로 하는 삼불화질소의 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 반응기의 불화암모늄 용융염의 일부를 또 다른 젯트류프식 분사형 반응기(재생 반응기)로 이송하고, 불화암모늄 용융염을 재생 반응기 하부에서 상부로 순

환시키면서 노즐을 통해 재생 반응기 내로 빠르게 분사시킴으로써 불화암모늄 용융염의 미세 액적을 불화암모늄 용융염의 분사에 의해 노즐 주변에 형성되는 음압에 의해 흡입되는 암모니아 가스와 접촉시키는 방법에 의하여 불화암모늄 용융염을 재생하여 반응기로 반송하는 방법에 의하여 불화암모늄 용융염을 재생하면서 삼불화질소를 연속적으로 제조하는 방법.

【청구항 5】

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 노즐의 단면적에 대한 전체 스로트 단면적의 비가 5~25인 젯트분사관을 사용하는 것을 특징으로 하는 삼불화질소의 제조방법.

【청구항 6】

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 노즐에서 불화암모늄 용융염이 분사되는 선속도가 2~30m/sec인 것을 특징으로 하는 삼불화질소의 제조방법.

【청구항 7】

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 노즐에서 불화암모늄 용융염이 분사되는 선속도가 5~20m/sec인 것을 특징으로 하는 삼불화질소의 제조방법.

【청구항 8】

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 불화암모늄 용융염과 불소가 반응하는 온도가 100~150℃인 것을 특징으로 하는 삼불화질소의 제조방법.

【청구항 9】

제1항 내지 제4항의 어느 한 항에 있어서, 불화암모늄 용융염과 불소가 반응하는 온도가 110~130℃인 것을 특징으로 하는 삼불화질소의 제조방법.

【청구항 10】

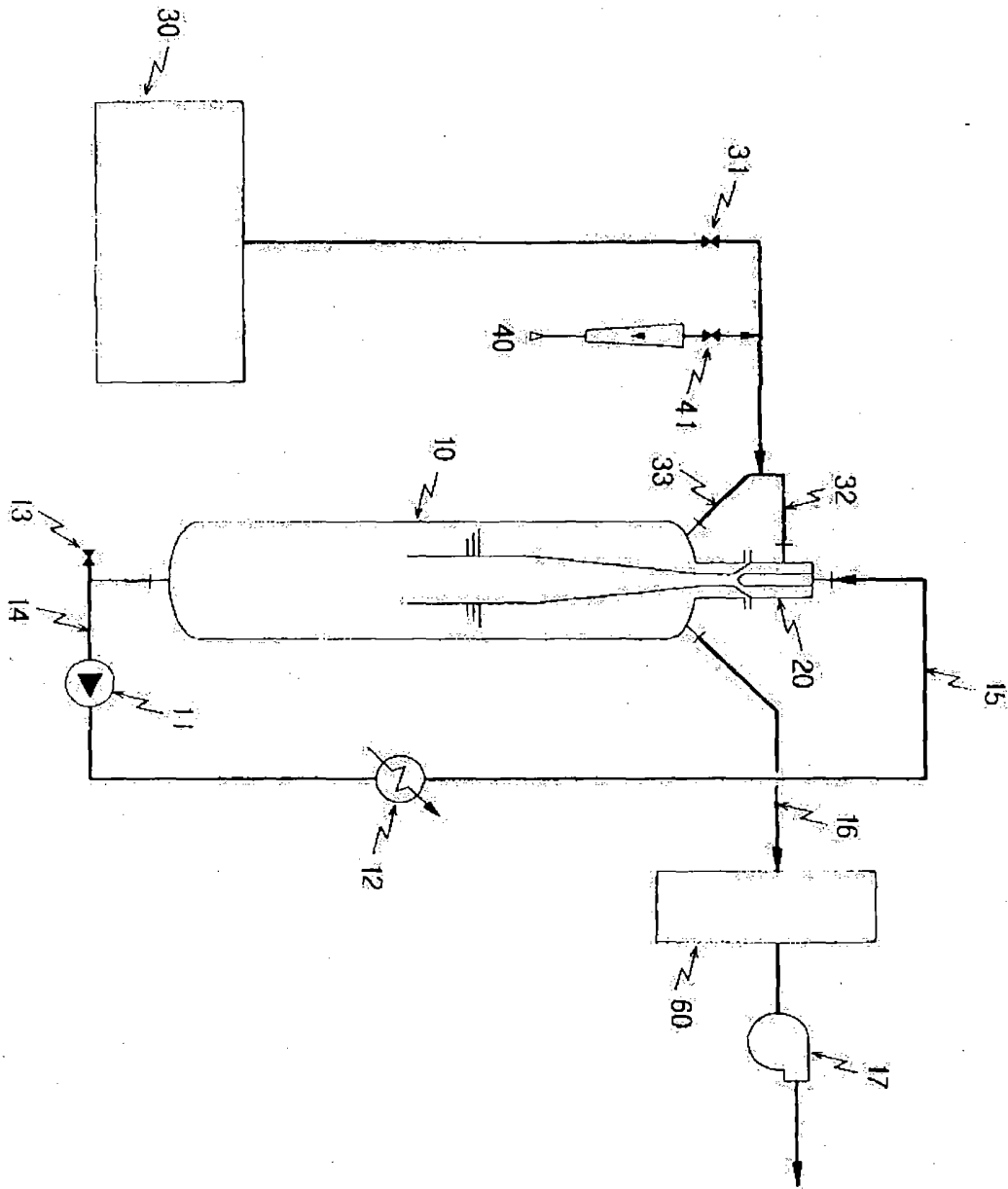
제2항 또는 제4항에 있어서, 불화암모늄 용융염과 암모니아가 반응하는 온도가 70 ~150℃인 것을 특징으로 하는 삼불화질소의 제조방법.

【청구항 11】

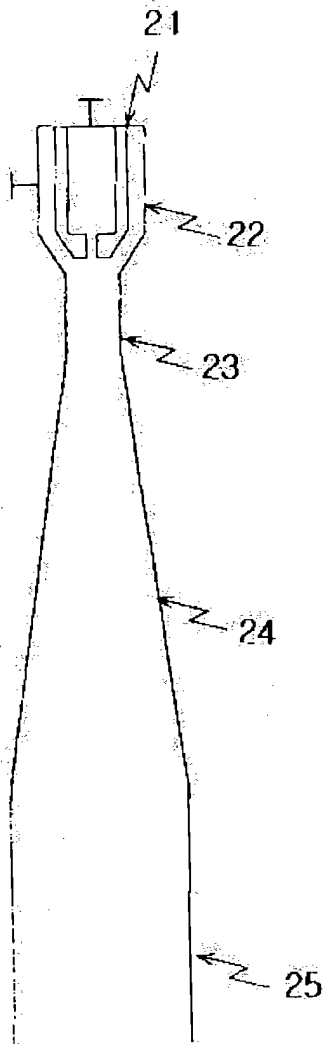
제2항 또는 제4항에 있어서, 불화암모늄 용융염과 암모니아가 반응하는 온도가 90 ~120℃인 것을 특징으로 하는 삼불화질소의 제조방법.

【도면】

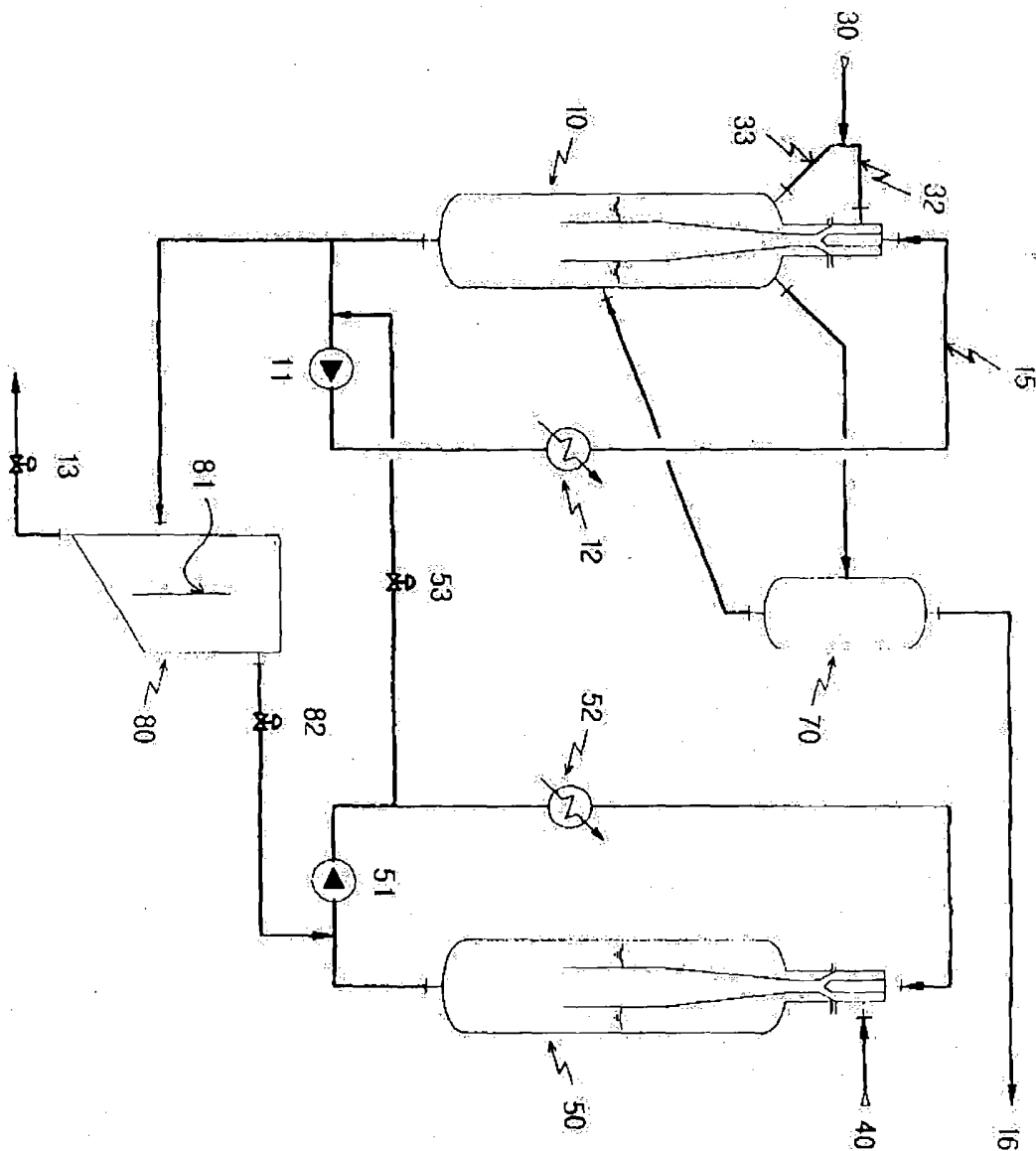
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

